

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа: Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология, профиль Химическая технология высокомолекулярных соединений

Отделение школы: (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние различных внешних доноров на процесс полимеризации и свойства полипропилена

УДК 661.716.2.33.095.26

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6А	Кугаевский Артём Андреевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король И.С.	к.х.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Бондалетова Л.И.	к.х.н.		

Томск – 2018 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа: Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология, профиль Химическая технология высокомолекулярных соединений

Отделение школы (НОЦ): Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6А	Кугаевскому Артёму Андреевичу

Тема работы:

Влияние различных внешних доноров на процесс полимеризации и свойства полипропилена	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	28.02.2017; 1300/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования является процесс полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя в присутствии различных каталитических систем</p>
---	--

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>В результате исследования были определены оптимальные условия процесса полимеризации с целью уменьшения процессов экстракции АФ, изучено влияние различных катализаторов на процесс полимеризации и стереорегулярный состав полипропилена, подобрана оптимальная каталитическая система, с помощью которой удалось получить полимер потенциально пригодный, в качестве исходного материала, для производства БОПП. Также был проведен обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки в производстве полипропилена. Разработаны разделы «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение», «Социальная ответственность».</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>1) Презентация; 2) Диаграммы; 3) Рисунки.</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>к.т.н., доцент Криницина З.В.</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>к.х.н., доцент Король И.С.</p>
<p>Literature review</p>	<p>ст. преподаватель Рыманова И.Е.</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>На русском: Влияние внутренних и внешних доноров на процесс полимеризации пропилена</p>	
<p>На английском: The influence of internal and external donors on the propylene polymerization process</p>	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	28.02.2017
---	-------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6А	Кугаевский Артём Андреевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6А	Кугаевскому Артёму Андреевичу

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	магистр	Направление	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Себестоимость ресурсов научного исследования составила 943,29 рублей, итоговая плановая себестоимость НИ – 29890,11 рублей.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Отчисления на социальные нужды 27,1% составили 309596,36 рублей.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	С позиции финансовой и ресурсной эффективности перспективность проекта является выше среднего.
2. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составлен календарный план-график проведения НИИ; Распланирован бюджет НИИ.
3. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Сравнительная эффективность разработки составляет 1,42.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Сегментирование рынка
2. Оценка конкурентоспособности технических решений
3. График проведения и бюджет НИИ
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ
5. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6А	Кугаевский Артём Андреевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6А	Кугаевскому Артёму Андреевичу

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	магистр	Направление	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p><i>Объект исследования – Особенности процесса полимеризации пропилена.</i></p> <p><i>Рабочая зона – научно-исследовательская лаборатория ООО «НАОСТ».</i></p> <p><i>Область применения – нефтехимическая промышленность.</i></p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	<p><i>1. Профессиональная социальная безопасность.</i></p> <p><i>1.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.</i></p> <p><i>1.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.</i></p> <p><i>1.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.</i></p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению 	<p><i>2. Экологическая безопасность.</i></p> <p><i>2.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.</i></p> <p><i>2.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.</i></p> <p><i>2.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</i></p>

экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<i>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. 3.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований. 3.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 3.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</i>
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<i>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности. 4.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства. 4.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король И.С.	К.Х.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6А	Кугаевский Артём Андреевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа стр.88, рис.12, табл.37, источ. 61, прил. 3.

Ключевые слова: пропилен, полипропилен, полимеризация в среде углеводородного растворителя, титан-магниевые катализаторы, внутренние доноры, внешние доноры.

Объектом исследования является процесс полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя в присутствии различных каталитических систем.

Цель работы – исследовать влияние условий полимеризации и природы каталитической системы на стереорегулярный состав полипропилена получаемого в среде углеводородного растворителя для получения полимера необходимой структуры, пригодной для производства биаксиально-ориентированных полипропиленовых пленок (БОПП).

В результате исследования были определены оптимальные условия процесса полимеризации с целью уменьшения процессов экстракции АФ, изучено влияние различных катализаторов на процесс полимеризации и стереорегулярный состав полипропилена, подобрана оптимальная каталитическая система, с помощью которой удалось получить полимер потенциально пригодный, в качестве исходного материала, для производства БОПП.

Экономическая значимость работы связано с определением подхода по получению специальных марок полипропилена в среде углеводородного растворителя для биаксиально-ориентированных полипропиленовых пленок, что позволит, по итогам дальнейшей проработки в данном направлении, организовать их выпуск в экономически выгодных условиях (снижение затрат на транспортировку полимера).

Список сокращений

АПП – атактический полипропилен

АФ – атактическая фракция

АЦ – активный центр

БОПП – биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка

ДБФ – дибутилфталат

ДИБФ – диизобутилфталат

ДЦПДМС – дициклопентилдиметоксисилан

КС – каталитическая система

ММР – молекулярно-массовое распределение

ПП – полипропилен

ПТР – показатель текучести расплава

СИЗ – средства индивидуальной защиты

ТМК – титан-магниевые катализаторы

ТЭА – триэтилалюминий

ЦГМДМС – циклогексилметилдиметоксисилан или С-донор

Оглавление

Введение.....	12
1 Литературный обзор	14
1.1 История развития и общие представления о ПП	14
1.2 Влияние природы используемой каталитической системы на стереорегулярный состав полимеров пропилена.....	16
1.2.1 Общие представления о механизме полимеризации.....	16
1.2.2 Исследование влияния внутренних и внешних доноров в КС на стереорегулярный состав ПП	18
1.3 Технологические особенности полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя.....	34
1.4 Заключение по литературному обзору	35
2 Экспериментальная часть	36
2.1 Введение	36
2.2 Полимеризация пропилена в среде углеводородного растворителя... 36	
2.2.1 Краткая характеристика применяемых в работе веществ (приложение Б).....	36
2.2.2 Подготовка исходных компонентов реакционной среды	36
2.3 Контроль качества полученного ПП	37
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 39	
4.1 Предпроектный анализ	39
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	39
4.1.2 Оценка готовности проекта к коммерциализации	40
4.1.3 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	41
4.2 Инициация проекта	41

4.2.1	Цели и результат проекта	41
4.2.2	Организационная структура проекта	42
4.2.3	Ограничения и допущения проекта.....	43
4.2.4	План проекта	44
4.3	Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	45
4.3.1	Расчет материальных затрат НТИ	45
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ.....	45
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы.....	46
4.3.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) ...	46
4.3.5	Накладные расходы.....	47
4.4	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	49
4.5	Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	50

Введение

На сегодняшний день полипропилен (ПП), наряду с полиэтиленом, относится к наиболее популярным полимерам с широкой областью применения: начиная от деталей автомобилей и заканчивая изделиями медицинского назначения. Это во многом обусловлено возможностью точечного регулирования структуры полимера и его молекулярно-массовых характеристик для конкретной области применения, что отражается в появлении специальных марок, например, для труб, нетканых материалов и пленок. Последнее время наиболее динамично развивающейся областью, в том числе за счет повсеместного использования, является получение биаксиально-ориентированных полипропиленовых пленок (БОПП), которые выгодно отличаются своими прочностными и оптическими характеристиками, а также меньшей толщиной, позволяющей экономить полимерный материал.

Особенности изготовления БОПП, в частности, высокая скорость ориентации пленочного полотна, предъявляют особые требования к используемому ПП в части его структурных характеристик – повышенное содержание атактической фракции (АФ) и широкое молекулярно-массовое распределение (ММР), обеспечивающие относительно малые времена релаксации макромолекул при растяжении. На основании этого, производителями ПП созданы и выпускаются специальные марки для БОПП с использованием технологий на основе полимеризации пропилена в среде жидкого мономера (в массе) и газовой фазе. Исключением является «суспензионный» процесс, проводимый в среде углеводородного растворителя (гептан-гексановая фракция), который реализован на ООО «Томскнефтехим». Считается, что присутствие в реакционной среде алифатического растворителя приводит к частичной экстракции АФ из частиц порошка образующегося полимера, приводя в конечном итоге к ее пониженному содержанию, что критично с точки зрения получения ПП как исходного материала для БОПП.

Снятие данного ограничения (относительно низкое содержание АФ в получаемом «суспензионным» способом ПП) позволило бы освоить выпуск пленочного ПП на ООО «Томскнефтехим», что актуально с экономической точки зрения, учитывая нахождение на территории предприятия производства БОПП (ООО «Биакспен»).

Таким образом, поиск инструментов повышения содержания АФ в ПП в условиях его получения в среде углеводородного растворителя является экономически оправданной актуальной задачей, варианты решения которой могут содержать в себе подбор оптимального внешнего донора.

1 Литературный обзор

1.1 История развития и общие представления о ПП

История развития ПП началась в 1954 г., когда немецкий химик-органик Карл Циглер и итальянский ученый Джулио Натта открыли металлокомплексный катализатор полимеризации олефинов. Результаты их исследований показали, что в присутствии металлоорганических соединений (каталитические системы Циглера-Натта) удастся синтезировать стереорегулярные полимеры пропилена [1]. Данное открытие имело большое практическое значение, так как конечные свойства ПП в значительной степени определяются стереорегулярным составом его макромолекулярных цепей. В зависимости от пространственного расположения боковых метильных групп выделяют атактический, синдиотактический и изотактический ПП (рисунок 1), которые имеют существенно разные физико-механические свойства. Так, например, изотактический ПП будучи полукристаллическим полимером имеет высокие модуль упругости, прочность при разрыве и износостойкость, что обуславливает широкое применение этого полимера во многих областях народного хозяйства. Атактический полипропилен (АПП), наоборот, является абсолютно аморфным полимером с вытекающими отсюда низкими прочностными характеристиками, что, однако, не мешает ему быть популярным пластификатором в дорожном хозяйстве.

Современные марки ПП имеют различный баланс в части содержания изотактических и атактических макромолекул. Для большинства областей применения (термоформование или литье под давлением, изготовление нетканых материалов) характерно использование ПП с повышенной степенью изотактичности, что обусловлено стремлением увеличить прочностные характеристики готовых изделий или сделать процесс переработки полимера более эффективным. Однако в ряде случаев, к которым относится производство БОПП, характерно использование полимеров пропилена с относительно высоким содержанием атактических

макромолекул, для количественной оценки которых, как правило, используют содержание растворимых фракций, полученных методом экстракции в холодном ксилоле.

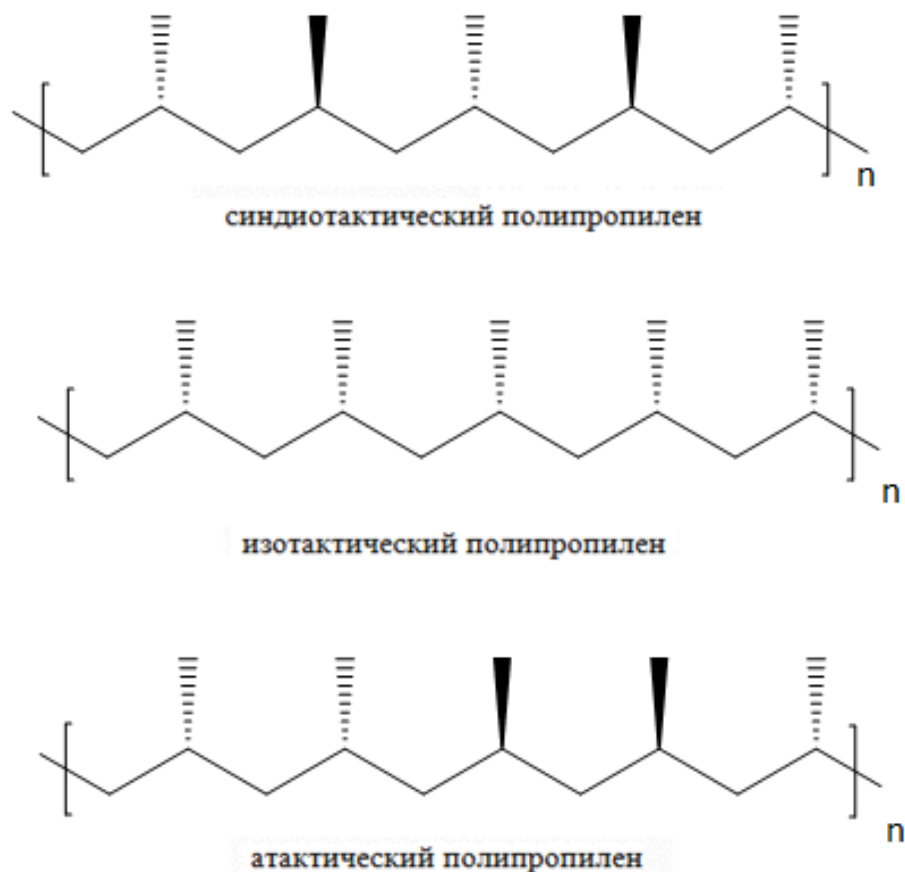


Рисунок 1 - Структурное изображение стерических изомеров макромолекул пропилена

Настоящий литературный обзор посвящен поиску и анализу научно-технической информации по двум направлениям:

- влияние природы используемой каталитической системы на стереорегулярный состав полимеров пропилена;

- технологические особенности полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя, определение факторов, влияющих на экстракцию АФ из полимера.

1.2 Влияние природы используемой каталитической системы на стереорегулярный состав полимеров пропилена

1.2.1 Общие представления о механизме полимеризации

Каталитические системы (КС), основанные на катализаторах Циглера-Натта, являются в настоящий момент наиболее эффективными для промышленного производства изотактического полипропилена [2-4]. Данные КС представляют собой соединения активного компонента – четыреххлористого титана (TiCl_4) на носителе – высокодисперсном хлориде магния (MgCl_2) и компонентов сокатализатора – алюмоорганических соединений.

В основе объяснений механизмов стереорегулирования в процессе полимеризации пропилена лежит понимание многоцентровой природы нанесенных катализаторов Циглера-Натта, как ранних, так и современных. Прямое доказательство неоднородности активных центров (АЦ) затруднено низкой концентрацией самих АЦ в системе, экранирующим действием неактивных форм катализатора и его чувствительностью к кислороду и влажности, что усложняет непосредственное использование спектральных методов. Однако, многоцентровую природу гетерогенных катализаторов можно косвенно подтвердить следующими факторами:

- Все полимеры и сополимеры, полученные на таких катализаторах, имеют относительно широкое ММР [5-7], в отличие от полимеров, синтезированных на одноцентровых металлоценовых катализаторах [6, 7];

- При гомополимеризации α -олефинов получают макромолекулы с различной степенью изотактичности [8-12], т.е. некоторые из АЦ являются стереоспецифическими, в то время как на других образуются стерически нерегулярные (атактические) полимеры;

- При сополимеризации двух α -олефинов на различных типах АЦ образуются сополимерные макромолекулы различного состава [13-14];

- В процессе полимеризации времена жизни АЦ различных типов отличаются. В результате свойства полимеров (ММР, стереоизомерный состав), а, в случае сополимеров, и их композиционный состав, часто меняются в зависимости от продолжительности времени реакции [14-16].

Согласно Terano и его соавторов [17], на поверхности титан-магниевых катализаторов (ТМК) могут существовать три типа активных центров:

1. Атактические или нестереоспецифические;
2. Низкостереоспецифические;
3. Высокостереоспецифические.

Количество и реакционная способность АЦ будет определять молекулярно-массовые и структурные характеристики получаемого полимера. С этой точки зрения основную стереорегулирующую роль выполняют электронодонорные соединения - внутренний донор, добавляемый на стадии приготовления катализатора. Предполагается, что его влияние состоит: а) в селективном блокировании атактических АЦ [18]; б) в возможности конкурировать с молекулами $TiCl_4$ за центры адсорбции на гранях $MgCl_2$, предотвращая образование тех поверхностных комплексов $TiCl_4$, которые могут образовывать низкостереоспецифические АЦ [19]; в) в превращении нестереоспецифических АЦ в высокостереоспецифические [17, 20-26].

Как было показано в ряде работ [18, 27-28], в ТМК донор взаимодействует непосредственно с носителем, а не с соединением титана, и может сдвигать равновесие между мономерными (нестереоспецифическими) и димерными (стереоспецифическими) комплексами $TiCl_4$ на поверхности $MgCl_2$ в сторону димерных комплексов [19]. Донор может также координироваться на ионах Mg^+ , расположенных вблизи атактических центров, придавая им необходимую для стереорегулирования хиральность [24, 29]. Кроме того, донор оказывает влияние и на изотактические АЦ, влияя

на скорость реакции передачи цепи, а, следовательно, и молекулярную массу образующегося полимера [30]. Прямые экспериментальные данные о состоянии и распределении внутреннего донора на поверхности $MgCl_2$ имеют до сих пор ограниченный характер.

В процессе активации каталитической системы триэтилалюминием (ТЭА), в реакционную среду вводят дополнительное электронодонорное соединение, так называемый внешний донор. Как показано в работе [31], при его добавлении существенно увеличивается доля стереоспецифических АЦ (примерно в 2 раза), а доля нестереоспецифических АЦ значительно снижается (в 2-3 раза). Поскольку общее число АЦ при этом мало меняется, можно полагать, что внешний донор превращает нестереоспецифические центры в высокостереоспецифические. Другая причина влияния внешнего донора может заключаться в замещении им образовавшихся вакансий у активного центра вследствие частичного уноса молекул внутреннего донора после обработки катализатора ТЭА [32].

Таким образом, входящие в состав ТМК внутренние и внешние доноры являются основными инструментами стереорегулирования и обуславливают стереоизомерный состав получаемых полимеров пропилена. В связи с этим рассмотрим этот вопрос более подробно.

1.2.2 Исследование влияния внутренних и внешних доноров в КС на стереорегулярный состав ПП

На сегодняшний день разработчики КС используют различные по своей природе внутренние и внешние доноры, которые можно отнести к нескольким крупным классам. В части внутренних доноров (рисунок 2) наиболее популярными являются сложные эфиры фталевой кислоты, которым в последнее время составляют конкуренцию современные доноры на основе простых алифатических диэфиров и сложных эфиров янтарной кислоты (сукцинаты) [33].

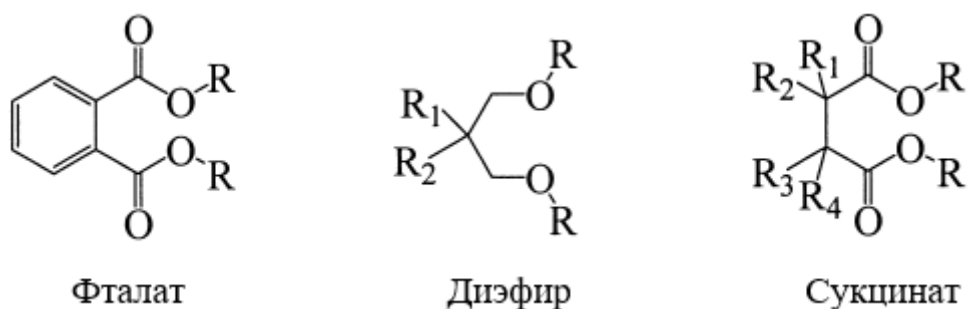


Рисунок 2 – Структурные формулы внутренних доноров на основе фталатов, диэфиров и сукцинатов.

Алкоксисиланы (рисунок 3) являются наиболее популярными электродонорными соединениями, используемыми в качестве внешних доноров

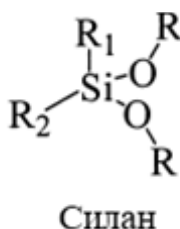


Рисунок 3 – Структурная формула внешних доноров на основе алкоксисиланов

Необходимость использования внутренних доноров появилась одновременно с работами, направленными на нанесение тетрахлорида титана на различные носители. Было выявлено, что для гетерогенных катализаторов характерна неоднородность АЦ с точки зрения их стереоселективности. Предположения о том, что атактические АЦ образуются на дефектных поверхностях носителя, натолкнуло исследователей на мысль о необходимости блокирования этих участков, за счет использования электронодонорных соединений.

Литературно-патентный анализ показал, что большинство научных публикаций и патентов посвящено изучению фталатных внутренних доноров [34, 47-50, 58].

В работе Панченко и его коллег [34] отображены результаты исследования влияния КС с фталатным внутренним донором на

стереорегулярный состав получаемого ПП (таблица 1). В качестве внутреннего и внешнего доноров были использованы дибутилфталат (ДБФ) и пропилтриметоксисилан (ПТМС), соответственно. Структурные формулы ДБФ и ПТМС представлены на рисунке 4.

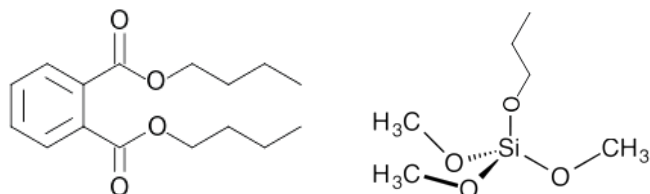


Рисунок 4 – Структурные формулы ДБФ и ПТМС

За количественное содержание АФ принимали массовую долю растворимых фракций полимера в холодном ксилоле (Xs - Xylene soluble).

Таблица 1 – Стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена в присутствии КС с донорами – ДБФ и ПТМС

№ эксперимента	Al/Si, мол.	Xs, % масс.
1	0	10,5
2	15	5,5
3	10	2,5

Как видно из таблицы 1, стереоспецифичность процесса полимеризации в присутствии катализатора с внутренним фталатным донором в значительной степени зависит от количественного содержания внешнего донора (мольное соотношение Al/Si). Так, например, при отсутствии последнего в составе КС, синтезируется ПП с содержанием АФ порядка 10-ти % масс. По мнению авторов, это связано с частичным уносом внутреннего донора с поверхности катализатора под действием внешнего донора и ТЭА.

В работе Albizzati [35] также упоминается, что в процессе полимеризации внутренний донор уносится с поверхности катализатора. Для системы $MgCl_2$ /диизобутилфталат/ $TiCl_4$ потери внутреннего донора могут достигать до 70 % масс. [35], в связи с этим, применение внешних доноров для фталат-содержащих ТМК, является обязательным условием с точки

зрения сохранения стереоспецифичности. Предполагается, что это связано с возможностью внешних доноров занять освободившиеся вследствие уноса внутреннего донора вакантные области вблизи АЦ [36].

Анализ литературных источников выявил влияние не только количественного состава внешнего донора в КС, но и его природы на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена.

В работе Baruzzi и его коллег [37] показано влияние размеров (стерический эффект) углеводородной (у/в) и алкоксигрупп внешнего донора на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена (таблицы 2, 5). В качестве внешних доноров были использованы метилтриэтоксисилан (МТЭС) и фенилтриэтоксисилан (ФТЭС) (рисунок 5).

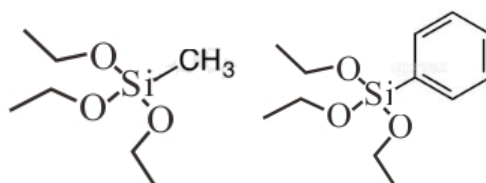


Рисунок 5 – Структурные формулы МТЭС и ФТЭС

Таблица 2 – Влияние стерических размеров углеводородной группы на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена

Катализатор	Внешний донор	Xs, % масс.
MgCl ₂ /ДИБФ/TiCl ₄	-	37
	Me(EtO) ₃ Si	7
	Ph(EtO) ₃ Si	4

Как видно, алкоксисилан с фенильной у/в группой является более эффективным (с точки зрения обеспечения стереоспецифичности процесса полимеризации) внешним донором, чем аналогичное соединение, содержащее метильную группу.

Аналогичные зависимости представлены в работах [38-41]. Так, например, в патенте Fina Technology [38] описано применение внешних доноров с различными у/в группами, и показано, что при применении циклогексилметилдиметоксисилана (ЦГМДМС) возможно получение ПП с содержанием АФ порядка 5 % масс. В ряду диизопропилдиметоксисилан

(ДиПДМС), ЦГМДМС, дициклопентилдиметоксисилан (ДЦПДМС) наблюдается увеличение стереоспецифичности процесса полимеризации (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние стерического объема внешних доноров на процесс полимеризации пропилена

Внешний донор	Al/Si, мол.	Активность, кг ПП/г кат.	Xs, % масс.
ЦГМДМС	20	21,6	2,0
ДиПДМС	20	22,3	2,8
ЦГМДМС	100	23,4	5,1
ДЦПДМС	20	31,5	0,6

На рисунке 6 приведены формулы внешних доноров.

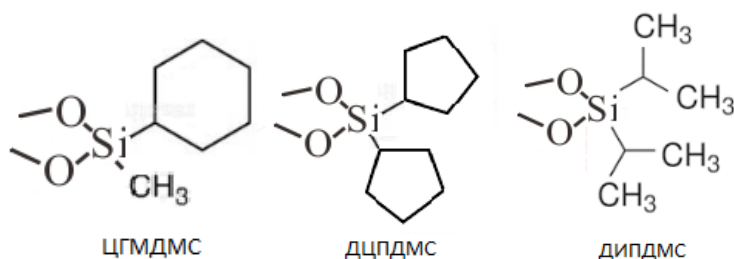


Рисунок 6 – Структурные формулы внешних доноров

В работе [42] приведены результаты исследования влияния различных внешних доноров: ДЦПДМС, ДиПДМС, диметилдиметоксисилана (ДМДМС) на стереорегулярный состав полученного ПП (таблица 4).

Таблица 4 - Влияние природы внешнего донора на активность и стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена

Внешний донор	Активность, кг ПП/г кат.	Xs, % масс.
ДЦПДМС	12,4	1,1
ДиПДМС	9,6	1,8
ДМДМС	6,0	12,8

Подробные объяснения влияния стерических размеров у/в группы на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена представлены в работе Seppala и Harkonen [42]. По их мнению, важным параметром,

обуславливающим эффективность внешнего донора, является не абсолютный размер его у/в группы, а стерический объем благодаря которому создаются пространственные затруднения для подхода мономера к АЦ. Это может приводить как к полному блокированию атактических АЦ, так и предотвращению роста молекул пропилена на нем или к повышению их стереоселективности.

Busico V. дополнил эту теорию, указав в своей работе [43], что относительно громоздкие углеводородные группы внешнего донора препятствуют взаимодействию алкоксигруппы с ТЭА, предотвращая унос силана с поверхности катализатора под действием алюмоорганического сокатализатора. В конечном итоге это приводит к увеличению концентрации молекул внешнего донора вблизи АЦ и, как следствие, улучшению стереоспецифичности процесса.

Помимо размеров у/в групп, на стереоселективность КС влияют размеры и количество алкоксигрупп внешних доноров [37, 44].

Так, например, исследования Varuzzi [37] показали, что в присутствии дифенилдиметоксисилана (ДФДМС) по сравнению с дифенилдиэтоксисиланом (ДФДЭС) синтезируется ПП с более стереорегулярной структурой (таблица 5). По мнению ученого, это связано с тем, что метоксигруппа способствует образованию более прочных связей с поверхностью катализатора, чем этоксигруппа.

Таблица 5 – Влияние размеров алкоксигрупп на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена

Катализатор	Внешний донор	Xs, % масс.
MgCl ₂ /ДИБФ/TiCl ₄	-	37
	Ph ₂ (MeO) ₂ Si	3
	Ph ₂ (EtO) ₂ Si	4

Seppala провел аналогичные исследования [44], используя три различных алкоксигруппы – метильную, этильную и пропильную. На рисунке 7 изображены зависимости степени изотактичности полученных

образцов ПП, от используемой алкоксигруппы внешнего донора. Видно, что при использовании метильной и этильной алкоксигрупп, стереоспецифичность процесса примерно одинаковая в широком интервале соотношений донор/ТЭА. Отличия в стереоспецифичности наблюдаются в случае применения пропильной алкоксигруппы, особенно при относительно небольших дозировках внешнего донора (соотношение донор/ТЭА - 0,05). Автор считает, что данные результаты обусловлены ухудшением координирующей способности внешних доноров (в частности, алкоксигрупп) на поверхности катализатора и, как следствие, снижение концентрации алкоксисиланов вблизи АЦ.

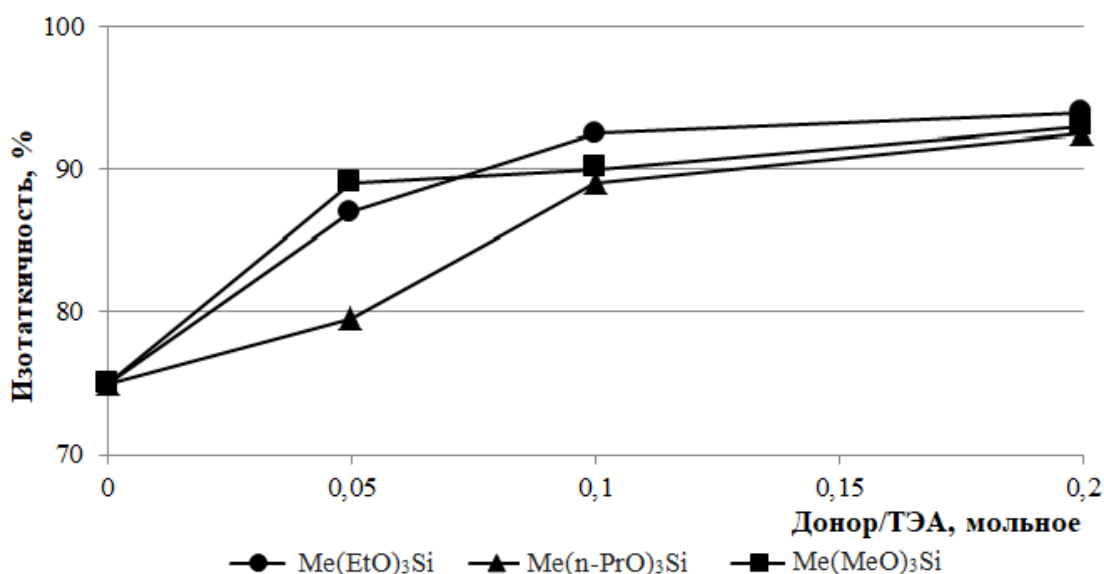


Рисунок 7 - Влияние природы алкоксигруппы внешнего донора на стереоспецифичность полимеризации пропилена

По мнению автора, координирующая способность внешнего донора зависит от количества алкоксигрупп в молекуле внешнего донора. Это обусловлено тем, что алкоксигруппа легко вступает во взаимодействие с алюмоорганическими соединениями [45]. В таком случае, для сохранения координирующей способности и, как следствие, возможности дезактивации нестереоспецифических АЦ необходимо изначальное присутствие, как минимум, двух алкоксигрупп.

На рисунке 8 изображен график зависимости изотактичности полимера от количества алкоксигрупп в молекуле внешнего донора. Из полученной зависимости видно, что при наличии трех алкоксигрупп изотактичность может достигать уровня 97-98 %. При наличии в молекуле только двух алкоксигрупп, верхний предел по изотактичности полимера снижается до 90-91 %. Наихудшие показатели стереоспецифичности процесса характерны для внешнего донора с одной алкоксигруппой. В этом случае, наблюдается достаточно интересная закономерность: с практически полным отсутствием отклика на повышение концентрации внешнего донора.

Современные внешние доноры на основе алкоксисиланов [46], применяемые в промышленных процессах получения ПП, имеют, как правило, две метоксигруппы и отличаются только углеводородными заместителями. Наиболее популярным электронно-донорным соединением в настоящий момент является ЦГМДМС, так называемый С-донор.

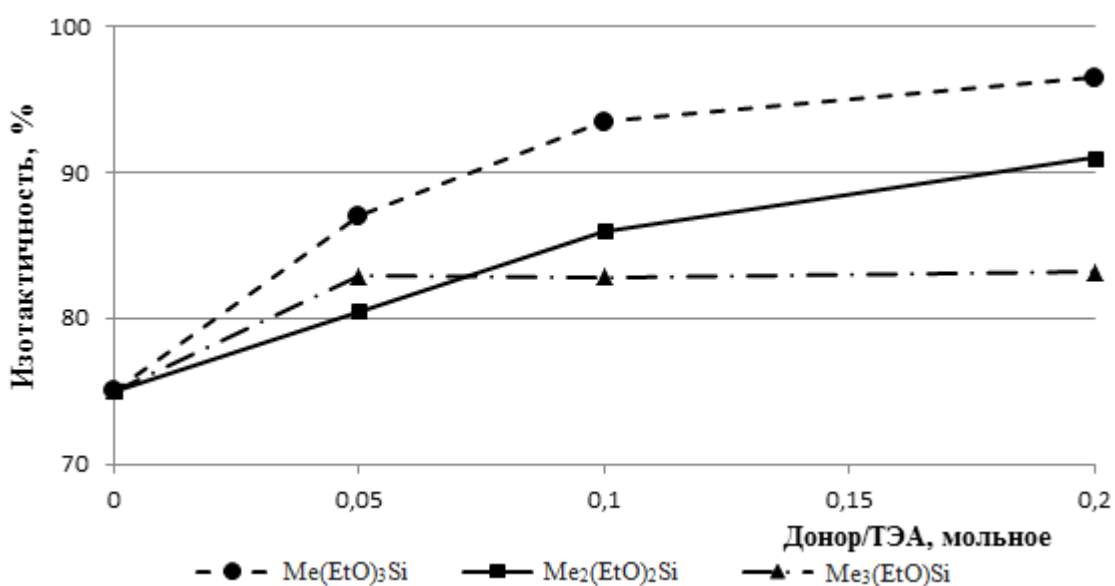


Рисунок 8 — Влияние числа алкоксигрупп внешнего донора на стереоспецифичность полимеризации пропилена

Таким образом, способность внешнего донора создавать стерические затруднения является его ключевой характеристикой, обуславливающей эффективность как стереорегулирующего агента. Кроме того, важным

является также взаимодействие внешнего донора с поверхностью катализатора благодаря координирующей способности входящих в его структуру алкоксильных групп.

Несмотря на то, что большинство исследований для фталатсодержащих катализаторов связаны с особенностями применения внешних доноров, есть ряд работ и патентов [47-50], посвященных непосредственному изучению влияния внутренних доноров на стереорегулярный состав получаемого ПП.

В патенте компании Mitsui Petrochemicals [47] приводятся данные о влиянии природы используемого фталатного донора на стереоспецифичность процесса полимеризации (таблица 6). В качестве внешнего донора был использован фенилтриэтоксисилан (ФТЭС).

Таблица 6 – Влияние различных фталатных внутренних доноров на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена

Катализатор	Внутренний донор	Xs, % масс.
ТМК-1	диэтилфталат	2,5
ТМК-2	дибутилфталат	2,0
ТМК-3	ди(2-этилгексил)фталат	3,5
ТМК-4	дифенилфталат	4,0

Как видно из представленных данных, эффективность внутренних доноров как стереорегулирующих агентов также зависит от их стерического размера, при этом, однако, эта зависимость носит противоположный характер в сравнении с внешними донорами. Указанные в патенте результаты говорят о том, что относительно «малые» по размеру фталаты позволяют достичь более высокую стереорегулярность полимера. Видимо, это связано с процессами адсорбции/десорбции молекул внутреннего донора на дефектных поверхностях дихлорида магния.

Иной точки зрения придерживаются Yang [48] со своими коллегами. В своих исследованиях они показывают, что, наоборот, с уменьшением стерического размера внутреннего донора падает как стереоспецифичность, так и активность процесса полимеризации (таблица 7). В качестве

внутренних доноров были использованы диизобутилфталат (ДИБФ), ди-2-этилгексилфталат (ДОФ).

Таблица 7 – Влияние ДИБФ и ДОФ катализаторов на стереоспецифичность процесса полимеризации

Катализатор	Внутренний донор	Активность, кг ПП/г кат.	Xs, % масс.
РС	ДИБФ	7,0	3,6
РD	ДОФ	10,3	2,3

Результаты группы Yang подтверждаются в патенте компании Neste Oy [49], где в качестве внутренних доноров были использованы: диизодецилфталат (ДИДФ), ДИБФ, диэтилфталат (ДЭФ) (таблица 8). В качестве внешнего донора в КС использовали ЦГМДМС.

Таблица 8 – Влияние фталатных внутренних доноров на стереорегулярный состав ПП

Внутренний донор	Активность, кг ПП/г кат	Xs, % масс.
ДИДФ	19,3	1,4
ДИБФ	17,5	1,9
ДЭФ	7,6	2,5

Согласно представленной информации, в присутствии ДИДФ получается ПП с наиболее высокой степенью изотактичности.

В целом, применительно к фталатным катализаторам правильным является анализ именно пары внутреннего и внешнего донора, совместно определяющих уровень стереоспецифичности процесса полимеризации пропилена, чего нельзя сказать об относительно новых внутренних донорах на основе простых 1,3 диэфиров и эфиров янтарной кислоты (сукцинаты), речь о которых пойдет ниже.

Первые упоминания об использовании простых диэфиров в качестве внутренних доноров датируются концом 80-х годов прошлого века. В 1990 году вышел патент компании Himont Inc.[50], за авторством Albizzati E., где был описан способ использования 2,2-диметил-1,3-диметоксипропана как

стереорегулирующей добавки в процессе приготовления ТМК. В сборнике работ, который посвящен успехам развития катализаторов Циглера-Натта от 1995 года [51], Albizzati представил более подробную информацию об особенностях полимеризации пропилена в присутствии ТМК с внутренним донором на основе 1,3 диэфиров. Им было показано, что новый тип внутренних доноров позволяет получать ПП с аналогичной степенью изотактичности, что и в случае использования классических на тот момент ТМК, имеющих в своем составе соединения на основе фталатов. При этом автор обращает внимание на более высокую активность диэфирных катализаторов, что для многих полиолефиновых компаний являлось ключевым требованием к катализаторам полимеризации на тот момент.

В начале 2000-х годов популярность диэфирных катализаторов возросла, о чем свидетельствуют многочисленные публикации в этот период времени [52-55].

В работе [52] Mingzhi и его коллеги показали влияние различных КС, в которых в качестве внутренних доноров использовались различные диэфиры, на стереоселективность процесса полимеризации (таблица 9). В качестве диэфиров были использованы: 2-изоамил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан (ИАИПДМП) и 2-изоамил-2изопропил-1,3-пропандиолбензоат (ИАИППДБ). В качестве внешнего донора был использован ЦГМДМС.

Таблица 9 – Зависимость стереоспецифичности процесса от качественного и количественного состава КС

Катализатор	Внутренний донор	Внешний донор	Активность, кг ПП/г кат.	Xs, % масс.
А	ИАИПДМП	-	60,4	98,4
		ЦГМДМС	54,3	98,8
В	ИАИППДБ	-	49,2	96,6
		ЦГМДМС	52,1	98,6

Из таблицы 9 видно, что использование диэфиров в качестве внутренних доноров позволяет получать ПП с достаточно высокими

показателями стереорегулярности. При этом, важной особенностью диэфирных доноров является их применение даже в отсутствие внешнего донора, что кардинальным образом отличает их от предшественников – фталатов. Как видно из экспериментальных результатов, стереоселективность процесса для рассмотренных КС, выраженная через содержание Xs в полимере, в этих условиях составляет не более 3,4 % масс. Это открыло дополнительные возможности для увеличения активности катализатора и упрощение состава КС.

В патенте компании Fina Technology [53] опубликованы экспериментальные результаты, из которых видно, что даже при значительном изменении концентрации внешнего донора (ДЦПДМС и ЦГМДМС) стереорегулярный состав ПП практически не меняется (уровень ксилол растворимой фракции находится в интервале 2,0-2,8 % масс.)

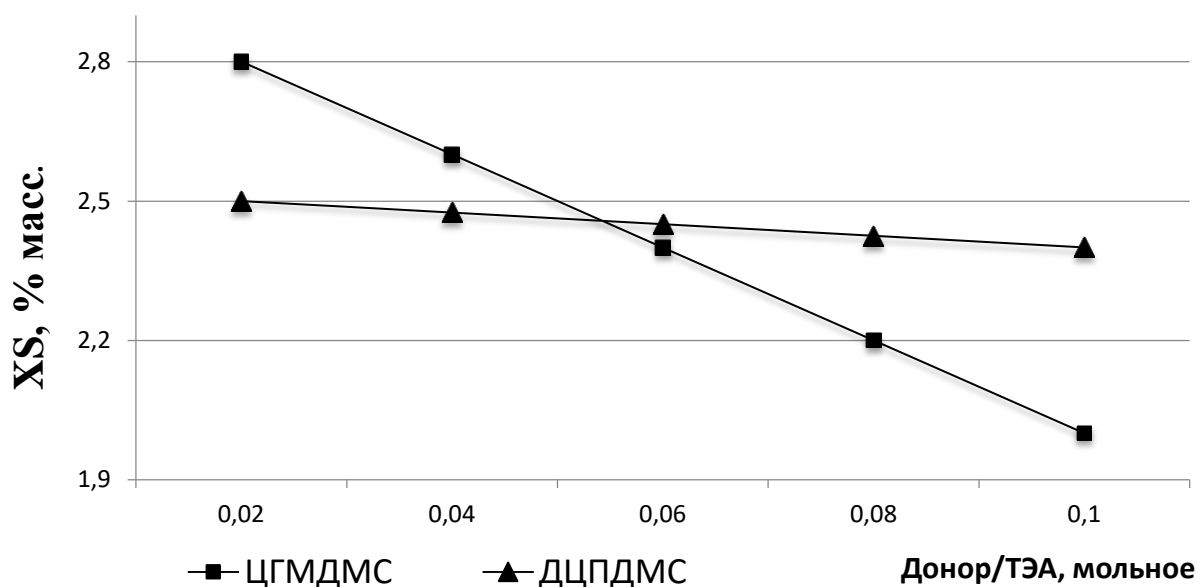


Рисунок 9 – Влияние внешних доноров на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена в присутствии катализатора с внутренним диэфирным донором

Такие результаты, по мнению большинства исследователей, связаны с особенностями экстракционных процессов на поверхности катализатора: в отличие от фталатных соединений, имеющих двойную углерод-кислородную связь, простые эфиры не способны взаимодействовать с ТЭА. Следовательно,

унос этих доноров с поверхности катализатора минимален, по некоторым оценкам, не более 5-7 % от общего количества [53,54]. В конечном итоге, это приводит к наличию ограниченного количества пространственных вакансий возле АЦ, которые потенциально могли бы занять молекулы внешнего донора. То есть, характерная для фталатных каталитических систем замена внутреннего донора на внешний, в процессе полимеризации, в случае диэфирных катализаторов не наблюдается. С одной стороны, такое поведение диэфирных катализаторов можно считать положительным, так как существует гарантированная возможность получения высокоизотактического ПП. С другой стороны, высокая стереоспецифичность процесса полимеризации ограничивает получение ПП с относительно высоким X_s (4-6 % масс.), например, для применения его в области производства БОПП.

Помимо простых 1,3 диэфиров, в качестве внутренних доноров, могут применяться соединения на основе сукцинатов. Эти соединения также относятся к так называемому классу «бесфталатных» систем и пользуются в настоящее время огромной популярностью по причине более высокой степени экологичности.

Так, например, в патенте компании Fina Technology [55], приведены данные по исследованию влияния катализатора с сукцинатным внутренним донором на стереоспецифичность процесса полимеризации (таблица 10). В качестве внешних доноров в процессе полимеризации использовались ЦГМДС и бутилметилдиметоксисилан (БМДС).

Таблица 10 – Исследование влияния сукцинатных внутренних доноров на стереоспецифичность процесса полимеризации

Внутренний донор	Внешний донор	Al/Si, мол.	Активность, кг ПП/г кат.	X_s , % масс.
Сукцинат	ЦМДМС	40	35,2	3,9
	БМДС	10	20,2	3,6

Исходя из полученных данных видно, что сукцинатные внутренние доноры обеспечивают высокую стереоспецифичность процесса

полимеризации (около 97 % масс.). Также КС на основе сукцинатов демонстрируют низкую чувствительность к изменениям природы и количества внешнего донора. Аналогичные результаты экспериментов были представлены Morini G. и его соавторами в патенте [56].

У компании Basell имеется патент [57] в котором опубликованы результаты работ по получению ПП с использованием КС, включающей в себя различные типы внутренних доноров на основе фталатов и сукцинатов: ДИБФ и диэтил-2,3-диизопропилсукцинат (ДЭДИПС), соответственно (таблица 11). В качестве внешнего донора использовали ДЦПДМС.

Таблица 11 – Зависимость стереорегулярного состава ПП от природы применяемого внутреннего донора

Катализатор	Внутренний донор	Активность, кг ПП/г кат.	Xs, % масс.
1	ДИБФ	37	2,3
2	ДЭДИПС	28	2,3

Из таблицы 11 видно, что при использовании различных типов внутренних доноров: ДИБФ и ДЭДИПС, стереорегулярный состав полимера остается постоянным. При этом мы видим, что активность у фталатного катализатора примерно на 25 % выше, чем у сукцинатного, что дает ему определенное преимущество.

В работе [58] представлено влияние различных внутренних доноров (на основе фталатов, диэфиров и сукцинатов) на стереорегулярный состав получаемого ПП (таблица 12). В качестве внешнего донора был использован алкоксисилан.

Таблица 12 – Влияние различных внутренних доноров на стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена

Внутренний донор	Внешний донор	Xs, % масс.	M _w /M _n
Фталат	Алкоксисилан	4	6,5-8
Диэфир	-	3	5-5,5
Диэфир	Алкоксисилан	2	4,5-5
Сукцинат	Алкоксисилан	3 - 4	10-15

Из этих данных видно, что фталатный внутренний донор способствует образованию наибольшего количества АФ в получаемом полимере, при этом катализатор на основе диэфира демонстрирует лучшую стереоселективность. Отличительной особенностью сукцинатного внутреннего донора является возможность получения ПП со сверхшироким ММР.

Таким образом, природа и количество внутренних и внешних доноров в составе КС являются ключевыми факторами, определяющими стереорегулярный состав получаемого ПП. Подбирая их различные комбинации можно варьировать содержание АФ в полимере в широком интервале значений. При этом наиболее оптимальными с этой точки зрения являются КС на основе фталатов.

В процессе изучения имеющейся литературы было выявлено, что помимо количественного содержания АФ, важным параметром является также наличие в макромолекуле обособленных стереодефектов – «mmmr» (где m – мезо, а r – рацформа мономерной единицы по отношению к предыдущей), которые также позволяют снизить межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, улучшить ориентирующую способность материала. Как правило, увеличение доли АФ приводит к закономерному повышению числа стереодефектов, однако в некоторых работах [59, 60] показано, что эта зависимость носит незначительный характер. Логика авторов заключается в том, что изменяя количество дефектов в структуре полимера можно влиять на способность этого материала к ориентации.

Данные по необходимому содержанию стереодефектов в полимерах предназначенных для БОПП носят ограниченный и неоднозначный характер, большинство исследователей зачастую используют обратную величину – степень изотактичности полимера, выраженную через долю мезопентад («mmmm»).

Tamura и его коллеги [59] выяснили, что для полимеров с меньшим содержанием «mmmm» (образец 2) характерны меньшие значения растягивающей силы в процессе их деформации, что, как показывает рисунок

10, способствует облегчению межмолекулярного взаимодействия в процессе производства БОПП.

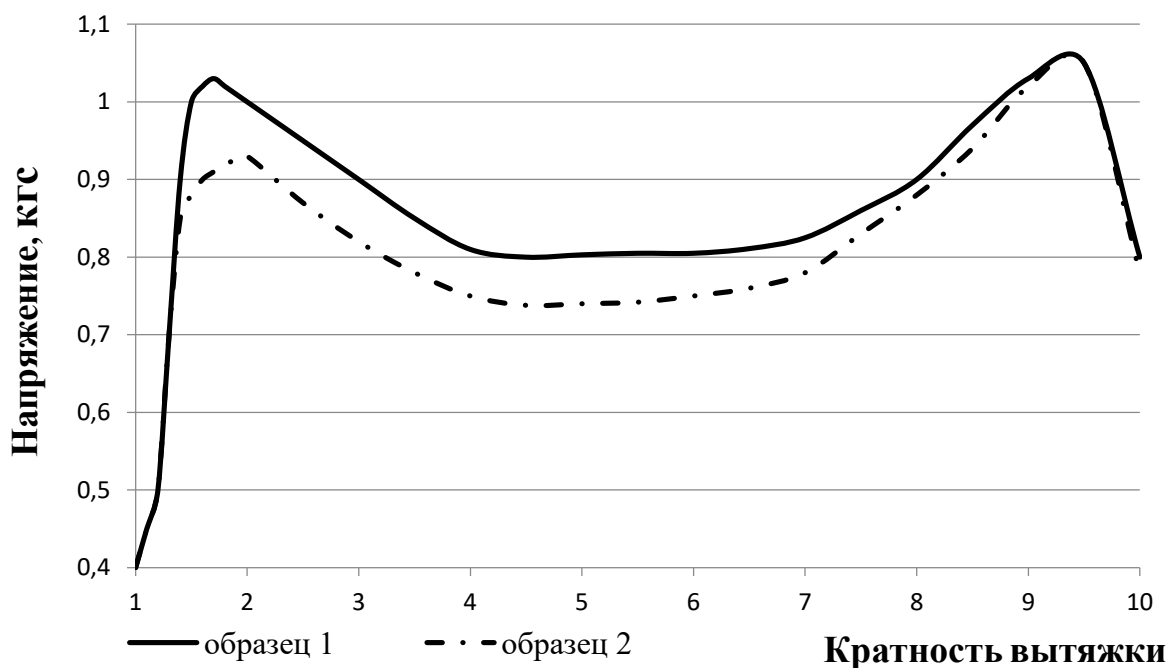


Рисунок 10 – Деформационная кривая растяжения пленки, где:

Образец 1 содержит mmmm 90 % мол. XS 3,3 % мас.; Образец 2 содержит mmmm 88 % мол. XS 4,1 % мас.

В патенте компании ВР Амосо [60] также говорится о том, что пониженное содержание мезопентад способствует лучшей ориентации пленочного полотна. В качестве критерия оценки ориентируемости пленки авторы использовали температурный интервал, при котором происходит растяжение полотна без обрывов. Как видно из таблицы 14, образец с меньшим содержанием «mmmm» подвержен ориентации при более низких температурах.

Таблица 13 – Влияние температуры на процесс ориентации

Образец	Температура подогрева, °С		mmmm, % мол.	XS, % масс.
	Мин.	Макс.		
1	164	189	88,8	5,7
2	158	188	85,5	5,5

Данное направление исследований является актуальным и подлежит экспериментальной проработке с точки зрения синтеза ПП в среде у/в

растворителя с меньшим содержанием АФ, но, при этом, с большим числом обособленных стереодефектов.

1.3 Технологические особенности полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя

Суспензионная технология производства ПП является первым промышленным процессом, реализованным еще в середине прошлого века. Тем не менее, данная технология используется и в наши дни, в основном для выпуска специальных высокомаржинальных марок ПП.

Современный вариант суспензионного процесса включает в себя такие стадии как: полимеризация в среде углеводородного растворителя, дегазация непрореагировавшего мономера, центрифугирование, сушка от остатков растворителя, выделение АПП и грануляция товарного ПП. Ранее данная технология включала в себя стадию дезактивации катализатора путем водно-спиртовой отмывки, которую удалось исключить из-за появления высокоактивных ТМК.

Процесс полимеризации пропилена осуществляется в каскаде реакторов емкостного типа с мешалками при температуре 50-80 °С и давлении 0,5-0,7 МПа. В качестве растворителя, как правило, используется гексан, гептан или их смеси.

Отличительными особенностями суспензионного процесса являются использование растворителя, длительные времена пребывания в реакторе (порядка 6-8 ч против 2-3 ч для, например, процесса в среде жидкого мономера), получение и частичное выделение атактического ПП в виде отдельного продукта. Последнее является важным аспектом с точки зрения качественных характеристик получаемой продукции, так как пониженное содержание атактического ПП влияет как на его способность к переработке и конечные свойства получаемых изделий.

Таким образом, помимо используемой КС, влияние количественного и качественного состава которой было подробно описано выше, на стереорегулярный состав «суспензионного» ПП в значительной степени

также влияют технологические параметры его получения. Конкретных литературных источников, посвященных изучению влияния параметров процесса полимеризации в среде у/в растворителя на изотактичность получаемого полимера, обнаружено не было. Однако из общих представлений о растворимости полимеров в качестве ключевых параметров были выбраны время пребывания в реакторе, температуру полимеризации и природу растворителя.

1.4 Заключение по литературному обзору

Проведенный анализ литературы выявил, что существует множество каталитических способов, позволяющих влиять на стереорегулярный состав получаемого ПП. При этом важным аспектом является существенное снижение зависимости процесса полимеризации от внешних доноров применительно к современным каталитическим системам на основе так называемых бесфталатных доноров, что означает повышение актуальности последних с точки зрения регулирования структуры и свойств получаемого полимера.

Оценка атактической составляющей полимера основана на использовании п-кислота как селективного растворителя в области комнатных температур. Кроме того, обнаружено, что для более детального исследования структуры полимера в части прогнозирования его применения для БОПП используют ядерный магнитный резонанс (ЯМР) с определением количества стереодефектов в структуре макромолекул полимера.

Поиск в направлении технологических способов влияния на содержание АФ в полимере (исключительно, для суспензионного процесса) не дал результатов, тем не менее, нами был выбран ряд параметров для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

2 Экспериментальная часть

2.1 Введение

Как было показано в литературном обзоре стереорегулярный состав получаемого ПП в значительной степени зависит от природы компонентов КС, в частности, структуры внутренних и внешних доноров. Влияние других факторов, например, время и температура полимеризации в литературе детально не описано, что стало основанием для проведения части экспериментальных работ в этом направлении.

Таким образом, в рамках цели по синтезу полимера с необходимой стереорегулярной структурой полимера для БОПП были выделены следующие задачи:

1. Изучение влияния условий полимеризации пропилена в среде у/в растворителя на содержание АФ в полимере;
2. Исследование стереорегулярного состава экспериментальных образцов методом ЯМР и подбор оптимальной каталитической системы.

2.2 Полимеризация пропилена в среде углеводородного растворителя

2.2.1 Краткая характеристика применяемых в работе веществ (приложение Б)

2.2.2 Подготовка исходных компонентов реакционной среды

В связи с тем, что примеси влаги и кислорода являются сильнодействующими каталитическими ядами, основная задача заключалась в осушке и удалении кислорода в исходных компонентах реакционной среды. С этой целью, непрерывно поступававший из баллона в реактор пропилен пропусклся через молекулярные сита, которые предварительно прокаливались в электропечи при температуре 400 °С в течение 4-х часов в атмосфере азота. Углеводородный растворитель (нефрас) хранился в стеклянной банке, заполненной цеолитами на одну треть, не менее 24 часов перед экспериментом.

Отбор заданных количеств компонентов каталитической системы (ТМК, ТЭА и внешний донор) осуществляли в перчаточном боксе в среде аргона в условиях содержания влаги и кислорода менее 1 и 0,1 ppm, соответственно.

2.3 Контроль качества полученного ПП

Контроль качества полученного полимера проводили по нескольким параметрам:

1) Количественное содержание атактической фракции (АФ) в реакционной среде

В два предварительно взвешенных стакана отбирали по 80 мл растворителя, предварительно отфильтрованного от порошка ПП. Стаканы оставляли под тягой до полного испарения растворителя. Содержание АФ в растворителе рассчитывали как разницу масс чистого и высохшего стакана.

2) Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ASTM D 1238 на экструзионном пластометре (Modular Melt Flow) при $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ и нагрузке 2,16 кг.

3) Содержание АФ в полимере, методом растворения в ксилоле (X_s)

Образцы полимера в количестве 5 грамм полностью растворяли в кипящем ксилоле, далее полученный раствор охлаждали до комнатной температуры с последующей выдержкой не менее 30 мин. Выпавший в осадок полимер отделяли от растворителя путем фильтрования, а из полученной жидкой фазы отбирали пробу фиксированного объема для определения содержания в ней растворенного полимера посредством упаривания растворителя.

4) Определение стереорегулярного состава полученного полимера

Стереорегулярный состав определяли методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения на ядрах углерода (^{13}C ЯМР) с помощью прибора Bruker Avance III 400 МГц. Для проведения исследования образец массой 250 мг растворяли в 2,5 мл трихлорбензола при нагревании

до 140 °С. Количество сканирований на ядрах ^{13}C – 12 000. Температура эксперимента – 140 °С.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей [61].

Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка (таблица 20).

Таблица 20 – Сегментирование рынка

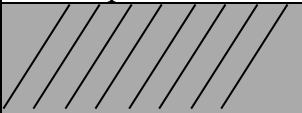

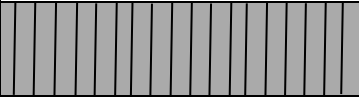


		Область применения		
		Товары народного потребления	Волокна	Пленки
Размер компании	Крупные			
	Средние			
	Малые			

Рисунок 12 – Карта сегментирования рынка услуг по разработке интернет-ресурсов:



Фирма А



Фирма Б



Фирма В

4.1.2 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;
 B_i – балл по i -му показателю.

Сводная оценка готовности научной разработки к коммерциализации представлена в таблице 21.

Таблица 21 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности и научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического Задела	4	4
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	2
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	2
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
ИТОГО БАЛЛОВ	50	45

$B_{\text{сум}} = 45$, перспективность разработки выше среднего.

4.1.3 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Исходя из специфики исследования следует, что для коммерциализации подходит метод передачи ноу-хау. Поскольку полученная в ходе исследования информация о методах регулирования структуры полимера необходима для решения проблем, связанных с возможностью производства полимера вблизи предприятия, что, в конечном счете, позволит избавиться от больших расходов на транспортировку необходимого полимера со стороны.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результат проекта

Целью проекта являлось исследование влияния условий полимеризации и природы каталитических систем на процесс получения полипропилена в среде углеводородного растворителя, а также получение полимера, который может быть потенциально пригоден, как исходный материал, для производства БОПП. Все большая востребованность ПП в различных сферах человеческой деятельности обуславливает стабильную динамику роста спроса и заинтересованности в данном полимере.

Таблица 22 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Защита магистерской диссертации
ООО «НИОСТ»	Выполнение проекта, предоставление полной информации по выполненной работе

Таблица 23 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование влияния условий полимеризации и природы каталитической системы и на стереоспецифичность процесса полимеризации в среде углеводородного растворителя. Получение полимерного материала необходимой структуры, пригодной для производства БОПП.
Ожидаемые результаты проекта:	Определение способа получения специальных марок для БОПП в условиях суспензионной полимеризации
Критерии приемки результата проекта:	Получение опытных образцов, в которых содержание мезопентад находится в области 88-89 % мол.
Требования к результату проекта:	Получение полипропилена пригодного для производства БОПП
	Определение стереорегулярного состава ПП Подбор основных параметров для проведения полимеризации

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определяется роль каждого участника в данном проекте, а также прописываются функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте (таблица 24).

Таблица 24 - Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
Мубаракшин Р.Р. ООО «НИОСТ» Начальник отдела технологического развития	Руководитель проекта	Ответственность за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирование деятельности участников проекта.	135
Кугаевский А.А. НИ ТПУ магистр	Исполнитель	Обработка экспериментальных результатов	503

Продолжение таблицы 24

Дон А.Р. ООО «НИОСТ» Инженер	Эксперт проекта	Проведение необходимых исследований и экспериментов	152
ИТОГО:			790

4.2.3 Ограничения и допущения проекта

Таблица 25 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	Бюджет ограничен, следовательно, бережное использование реактивов
Источник финансирования	ООО «НИОСТ»
Сроки проекта:	2017-2018 гг
Дата утверждения плана управления проектом	10.09.2017
Дата завершения проекта	Июнь 2018
Прочие ограничения и допущения	Использование некоторых типов реактивов

4.2.4 План проекта

Таблица 26 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_{ki}	Продолжительность работ											
			Я	Фев			Март			Апр				
			3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Составление и утверждение технического задания	Руководитель практики	4												
Подбор и изучение материалов по теме	Студент-дипломник	10												
Проведение патентных исследований	Студент-дипломник	10												
Выбор направления исследований	Руководитель практики, студент-дипломник	5												
Календарное планирование работ по теме	Руководитель практики	2												
Проведение теоретических расчетов и обоснований	Руководитель практики, студент-дипломник	2												
Построение макетов и проведение экспериментов	Студент-дипломник	26												
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент-дипломник	10												
Проведение анализов	Инженер	1												
Оценка эффективности полученных результатов	Студент-дипломник	2												
Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель практики, студент-дипломник	2												

Руководитель практики

Студент-дипломник

Инженер



4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Таблица 27 - Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
Нефрас	л	0,8	350	280
ТМК	г	0,52	705	366,6
ТЭА	л	0,06	935	56,1
Внешний донор	мл	0,0003866	108 554	41,96
Азот	л	0,52	235	122,2
Пропилен	л	0,1	716	71,6
Водород	л	0,0158	296	4,67
Итого: 943,29				

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ

Таблица 28 - Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб. с НДС	Сумма, руб.
1	2	3	4	5
Стабилизатор	кг	0,012	230	2,76
Изопропиловый спирт	л	0,05	96	4,8
Пластификатор	кг	0,1	245	25
Реактор с комплектующими	шт	1	12000	12000
Трехгорлая колба на 1 л	шт	1	650	650
Фарфоровый фильтр	шт	1	75	75
Вакуумный насос	шт	1	70000	8750
Фарфоровый стакан 1 л	шт	1	170	170
Расходомер	шт	2	500	1000
Стеклянный стакан 100 мл	шт	4	30	120
Штатив	шт	2	1500	3000
Мерный цилиндр на 100 мл	шт	1	33	33
Стеклянная колба на 500 мл	шт	1	410	410
Обратный холодильник	шт	1	1500	1500
Воронка	шт	4	30	120
Пипетка на 10 мл	шт	5	30	150
Шприц на 10 мл	шт	10	5,5	55
Перчатки	шт	10	29	290
Защитные очки	шт	1	450	450
Халат	шт	1	1000	1000
Всего				29890,11

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 29)

Таблица 29 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни	96	96
- праздничные дни	12	12
Потери рабочего времени:		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	10	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot k_{\text{р}},$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Таблица 30 - Расчёт основной заработной платы с января по май

Исполнители	$Z_{\text{б}}$, руб.	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, Руб	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$Z_{\text{осн.}}$, руб.
Руководитель	22548,12	1,3	33416,31	1678,307	223	374262,67
Инженеры	13526,73	1,3	17584,74	883,180	223	196949,14

4.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

Таблица 31 – Расчет страховых отчислений

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	374262,67	374262,67
Инженер	196949,14	196949,14
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	
Итого: 309596,36		

4.3.5 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (19438,8 + 1915,7 + 2414,82 + 724,45) = 19595,02$$

Таблица 32 - Группировка затрат по статьям

Вид работ	Статьи						
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов),	Специальное оборудование для экспериментальных работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Теоретическое ознакомление и подбор материала по теме работы	0	0	33416,31	33416,31	5 015,46	19595,02	95068,36
Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	943,29	29890,11	3667,16	0	0	753,65	24 461,1
Проведение анализов	0	363246	2414,82	724,45	850,74	1 224,69	388 420,2
Оценка эффективности полученных результатов	0	0	0	0	0	0	0
Определение целесообразности проведения ОКР	0	0	2591,84	255,43	771,6	634,33	4 252,84

4.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения (таблица 33).

Таблица 33 - Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Текущий проект	Исп.2*	Исп.3*
1. Материальные затраты НТИ	943,29		
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	29890,11	29780	28990
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	33416,31	33416,31	33416,31
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	2684,15	2684,15	2684,15
5. Отчисления во внебюджетные фонды	309596,36	309596,36	309596,36
6. Затраты на научные и производственные командировки	-	-	-
7. Контрагентские расходы	-	-	-
8. Накладные расходы	19595,02	19595,02	19595,02
9. Бюджет затрат НТИ	363 246	362 774	364 142

*- варианты исполнения проекта (варьируемый параметр – хроматографическая колонка)

Таблица 34- Реестр рисков

Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
Протекание колонки	негативное	4	5	высокий	Постоянно следить за установкой	Высокая скорость элюирования
Попадание инородных объектов в образец в процессе сушки	негативное	1	2	низкий	Помещать в сушильный шкаф; Держать рабочее место в порядке	Загрязненное рабочее пространство

4.5 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (см. табл. 16). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i^a , b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Таблица 35 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	4	5	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	5	4
3. Помехоустойчивость	0,15	3	4	3
4. Энергосбережение	0,20	4	5	3
5. Надежность	0,25	4	5	3
6. Материалоемкость	0,15	4	5	4
ИТОГО	1			

$$I_{p-исп1} = 4 \times 0,1 + 5 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,2 + 4 \times 0,25 + 4 \times 0,15 = 4;$$

$$I_{p-исп2} = 5 \times 0,1 + 5 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,2 + 5 \times 0,25 + 5 \times 0,15 = 4,85;$$

$$I_{p-исп3} = 4 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 3 \times 0,2 + 3 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,25$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{испi.}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}} , \quad I_{исп2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта (\mathcal{E}_{cp}):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}}$$

Таблица 36 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,99	1	0,98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	4,85	3,25
3	Интегральный показатель эффективности	4,04	4,85	3,42
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,83	1,42	0,84

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило выбрать эффективный вариант (Исполнение 2) решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.